

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-147776

(43)Date of publication of application : 02.06.1998

(51)Int.Cl.

C09K 9/02

A61K 7/04

C09D 5/26

G03C 1/00

(21)Application number : 08-322166

(71)Applicant : MATSUI SHIKISO KAGAKU
KOGYOSHO:KK

(22)Date of filing : 19.11.1996

(72)Inventor : KITAGAWA YOSUKE
SUEFUKU SHIYOUZOU
HOSHIKAWA RYUICHI

(54) PHOTOCROMIC COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photochromic compsn. which does not form a yellow t brown reaction product though it contains an org. photochromic compd. and nitrocellulose and which exhibits a stable photochromism by incorporating an org. photochromic compd. nitrocellulose, and a specific compd. into the same.

SOLUTION: This compsn. contains an org. photochromic compd. (e.g. 6- methoxy-2,2-diphenyl-2H-1-benzopyran), nitrocellulose (e.g. one having a degree of nitration of 12%), an alicyclic epoxy compd, [e.g.7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3- ylmethyl7-oxabicyclo[4.1.0]heptane-3-carboxylate], and if necessary at least one ingredient selected from among solvents (e.g. butyl acetate), plasticizers (e.g. dibutyl phthalate), nonphotochromic colorants (e.g. a pearlescent pigment), and resins (e.g. an acrylic resin).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.12.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-147776

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 9 K 9/02
A 6 1 K 7/04
C 0 9 D 5/26
G 0 3 C 1/00

識別記号

5 3 1

F I

C 0 9 K 9/02
A 6 1 K 7/04
C 0 9 D 5/26
G 0 3 C 1/00

B

5 3 1

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-322166

(22) 出願日 平成8年(1996)11月19日

(71) 出願人 390039583

株式会社松井色素化学工業所
京都府京都市山科区西野離宮町29番地

(72) 発明者 北川 陽介

京都府京都市山科区西野離宮町29番地 株
式会社松井色素化学工業所技術部内

(72) 発明者 末福 正三

京都府京都市山科区西野離宮町29番地 株
式会社松井色素化学工業所技術部内

(72) 発明者 星川 隆一

京都府京都市山科区西野離宮町29番地 株
式会社松井色素化学工業所技術部内

(74) 代理人 弁理士 長沼 要

(54) 【発明の名称】 フォトクロミック組成物

(57) 【要約】

【課題】 有機フォトクロミック化合物をニトロセルロースと併用しても黄色ないし褐色の反応生成物を形成することなく、常に安定した光可逆変色性を示すフォトクロミック組成物を提供すること。

【解決手段】 有機フォトクロミック化合物、ニトロセルロース及び脂肪族環状エポキシ化合物の3種類の成分を含有するフォトクロミック組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機フォトクロミック化合物、ニトロセルロース及び脂肪族環状エポキシ化合物の3種類の成分を含有するフォトクロミック組成物。

【請求項2】 有機フォトクロミック化合物、ニトロセルロース及び脂肪族環状エポキシ化合物の3種類の成分と溶剤、可塑剤、非フォトクロミック着色剤及び樹脂類から選ばれた少なくとも1種の成分とを含有するフォトクロミック組成物。

【請求項3】 有機フォトクロミック化合物と脂肪族環状エポキシ化合物との配合割合が、有機フォトクロミック化合物1重量部に対して、脂肪族環状エポキシ化合物0.1～20重量部である請求項1又は請求項2記載のフォトクロミック組成物。

【請求項4】 請求項1～請求項3のいずれか1つに記載のフォトクロミック組成物から成るラッカー塗料又はマニキュア。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光照射の有無により可逆的に変色するフォトクロミック組成物、特に、ラッカー塗料やマニキュア溶液として有用なフォトクロミック組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ラッカー塗料やマニキュア溶液にニトロセルロースを用いることは公知である。また、これらを一般の着色剤により着色することも知られている。

【0003】しかしながら、一般の着色剤によって得られる色彩効果は、常に一定の呈色状態を示すものであり、意匠性や意外性が重要視される分野においては、更なる付加的効果を付与することが求められている。

【0004】そこで、かかる色彩効果が、光照射の有無により可逆的に変化するものとなれば、上記の要求を満たす有効な手段となり、産業上の利用性は大となる。

【0005】ところが、フォトクロミック効果を有する化合物（以下、フォトクロミック化合物という）の使用が種々検討されているところであるが、未だ、十分な実用性を有するものは存在しない現状にある。

【0006】それは、フォトクロミック化合物、特に有機系のフォトクロミック化合物（以下、有機フォトクロミック化合物という）をニトロセルロースと併用すると、黄色ないし褐色の反応物が生成し、その結果、組成物全体が、黄変ないし褐変し光変色性を示さなくなってしまうという根本的な問題点が存するためである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の問題点を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、有機フォトクロミック化合物をニトロセルロースと併用しても黄色ないし褐色の反応生成物を形成することなく、常に安定した光可逆変色性を示すフォト

クロミック組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上述の問題点を解決するべく種々検討を重ねた結果、脂肪族環状エポキシ化合物を、有機フォトクロミック化合物及びニトロセルロースの2種類の成分と併用すると上記の問題点を一掃できるとの知見が得られ、この知見に基づき更に研究を重ね、本発明を完成させるに至ったものである。

【0009】即ち、本発明のフォトクロミック組成物は、有機フォトクロミック化合物、ニトロセルロース及び脂肪族環状エポキシ化合物の3種類の成分を含有するものである。

【0010】本発明は、脂肪族環状エポキシ化合物を使用するところに最大の特徴がある。

【0011】本発明の脂肪族環状エポキシ化合物とは、エポキシ環と飽和炭素環から構成されるビシクロ環を少なくとも1以上その構造中に有する化合物を意味する。

【0012】本発明者の研究によれば、問題となる黄変ないし褐変現象は、有機フォトクロミック化合物とニトロセルロースの間で起こる特有の現象であり、これは、両者間の反応によって生じる有色生成物に帰因するものと考えられる。

【0013】従って、この黄変ないし褐変現象は、有機フォトクロミック化合物が共存しない場合にも生ずることがあるニトロセルロース固有の黄変脆化現象とは異質のものであると考えられる。事実、このニトロセルロース固有の黄変脆化現象を防止することが知られている各種の紫外線吸収剤、光安定剤又は酸化防止剤では、本発明が課題とする前記の黄変ないし褐変現象を全く防止することができない。

【0014】このように、本発明の脂肪族環状エポキシ化合物の作用機構は、主として有機フォトクロミック化合物とニトロセルロース間の有色物生成反応の抑制ないし防止作用にあるものと考えられるが、かかる脂肪族環状エポキシ化合物は、上述のニトロセルロース固有の黄変脆化現象に対してもある程度の防止作用があるため、本発明では、これらの防止作用が相乗的に作用して、好適な効果が奏されるものと推察される。

【0015】いずれにしても、本発明の脂肪族環状エポキシ化合物の作用の特異性は、エポキシ化合物の一種である鎖状エポキシ化合物では全く目的とする作用効果が達成し得ないことから窺い知れるところである。このことは、本発明の最大の特徴である脂肪族環状エポキシ化合物の選択に特段の価値、すなわち、発明性があることを教示するものである。

【0016】以下、本発明を更に詳述する。

【0017】本発明で使用する有機フォトクロミック化合物は、特に限定されるものではなく、従来公知のいかなるものも使用することができる。

【0018】例えば、アゾベンゼン系、チオインジゴ

系、ジチゾン金属錯体系、スピロピラン系、スピロオキサジン系、フルギド系、ジヒドロピレン系、スピロチオピラン系、ベンゾピラン系、ナフトピラン系、トリフエニルメタン系、ピオロゲン系等の各種有機フォトクロミック化合物を挙げることができる。脂肪族環状エポキシ化合物の作用により、より顕著な効果が得られる点で、ベンゾピラン系、ナフトピラン系、スピロピラン系、スピロオキサジン系の有機フォトクロミック化合物を使用することが特に好ましい。

【0019】有機フォトクロミック化合物は、単独で又は2種以上組み合わせ使用することができる。

【0020】本発明で使用するニトロセルロースとしては、種々の硝化度を有する従来公知のいかなるものも使用し得、特に限定されるものではない。また、例えば、ニトロセルロース変性アクリル樹脂やニトロセルロース変性ウレタン樹脂等その変性体も包含される。

【0021】本発明の最大の特徴をなす脂肪族環状エポキシ化合物としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。

【0022】◇7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イルメチル7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン-3-カルボキシレート(別名、(3',4'-エポキシビシクロヘキシル)メチル3,4-エポキシビシクロヘキシルカルボキシレート)(以下、化合物⑩という)。

【0023】◇2-エチルヘキシル7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン-3-カルボキシレート(以下、化合物⑪という)。

【0024】◇トリメトキシ[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)エチル]-シラン(以下、化合物⑫という)。

【0025】◇ $\alpha, \alpha, 6$ -トリメチル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン-3-メタノール。

【0026】◇6-メチル-3-(1-メチルエチル)-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン-3-オール。

【0027】◇6-メチル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン-2-オン。

【0028】◇2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)-スピロ[1,3-ジオキサン-5,3'-[7]オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン](以下、化合物⑬という)。

【0029】◇ビス(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3イルメチル)ヘキサンジオイックアシッドエステル(以下、化合物⑭という)。

【0030】◇ビス[(4-メチル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)メチル]ヘキサンジオイックアシッドエステル(以下、化合物⑮という)。

【0031】◇7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン。

【0032】◇3-オキシラニル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン。

【0033】◇2,2'-オキシビス-6-オキサビシクロ[3.1.0]ヘキサン。

【0034】◇6-オキサビシクロ[3.1.0]ヘキサン。

【0035】◇ジ-6-オキサビシクロ[3.1.0]ヘキシ-2-イルアジペート(以下、化合物⑯という)。

【0036】これらの脂肪族環状エポキシ化合物は、単量体は勿論のこと、オリゴマー等の多量体であっても差し支えない。

【0037】また、脂肪族環状エポキシ化合物は、単独で又は2種以上組み合わせ使用することができる。

【0038】本発明のフォトクロミック組成物は、前述の3種類の成分を必須成分として構成されるものであるが、通常は、それらを溶剤に溶解ないし分散して使用する。

【0039】本発明で使用する溶剤としては、ラッカー塗料やマニキュア用の溶剤として使用されるものであれば、従来公知のいかなるものも限定なく使用し得る。例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、乳酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類、トルエン、キシレン、パラフィン等の炭化水素類及び水等を挙げることができ、これらを各単独で、あるいは2種以上のものを組合せて使用することができる。

【0040】溶剤を使用する場合の各成分の配合割合は、特に限定されるものではないが、通常、上記の溶剤100重量部に対して、有機フォトクロミック化合物を0.01~30重量部、好ましくは0.05~10重量部、ニトロセルロースを1~50重量部、好ましくは2~20重量部、脂肪族環状エポキシ化合物を0.001~50重量部、好ましくは0.1~10重量部の範囲とすれば、十分である。

【0041】但し、有機フォトクロミック化合物と脂肪族環状エポキシ化合物の配合割合に関しては、前者1重量部に対して後者0.1~20重量部とすることが好ましい。脂肪族環状エポキシ化合物が0.1重量部を下回る場合には十分な効果が発揮されず、また、20重量部以上用いても、効果上左程の向上がなく経済的には却って不利になる。

【0042】また、本発明のフォトクロミック組成物は、必要に応じ可塑剤、非フォトクロミック着色剤、及び樹脂類等、従来公知の種々の添加剤を更に含有させることもできる。

【0043】可塑剤としては、例えば、フタル酸系、アジピン酸系、アゼライン酸系、セバシン酸系、クエン酸系、リン酸系、ショウノウ系等の各種のものが限定なく

使用される。

【0044】非フォトクロミック着色剤としては、例えば、従来公知の一般染料類をはじめ、蛍光顔料、蓄光顔料、サーモクロミック剤、金粉、銀粉、ガラス粉、白色顔料、体質顔料、パール顔料等各種のものが限定なく使用される。

【0045】また、樹脂類としては、例えば、シェラック、ダンマル、エレミー、サンダラック等の天然樹脂類；アルキド系、ポリエステル系、ポリビニール系、ポリビニルアルコール系、アクリル系、ポリアミド系、酢酸ビニル系、ウレタン系、エポキシ系、メラミン系、イソシアネート系、シリコン系等の合成樹脂類；及びエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、等を挙げることができるが、これのみに限定されるものではない。

【0046】そして、本発明のフォトクロミック組成物は、上記以外の各種添加剤の添加を否定するものではなく、例えば、従来公知の活性剤、分散安定剤、沈降防止剤、粘度調整剤、乾燥調整剤、消泡剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、香料、抗菌剤、消臭剤、ヒンダードアミン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物等を含有することができる。

【0047】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0048】なお、以下の記載において「部」とあるのは「重量部」を指すものとする。

【0049】

【実施例1】有機フォトクロミック化合物として、1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-6'-（1-ヒベリジニル）-スビロ[2H-インドール-2,3'-[3H]ナフト[2,1-b][1,4]オキサジン]0.5部、ニトロセルロースとして、硝化度12%のニトロセルロース10部、及び脂肪族環状エポキシ化合物として、前記化合物の3部を、溶剤としての酢酸ブチル100部に溶解させることにより、本発明のフォトクロミック組成物を得た。

【0050】上記の組成物を爪の表面に塗布し、溶剤を揮発乾燥させたところ、その塗膜は、太陽光の当たらない室内等においては無色であったが、太陽光にさらすと瞬時に紫色へと変化し、以後、この様な太陽光の有無による可逆的な変色現象は何回でも繰り返すことができた。

【0051】なお、溶液状のフォトクロミック組成物においても、また、塗膜状のフォトクロミック組成物においても、有色の反応生成物は、3ヶ月後においても発生せず、常に安定したフォトクロミック現象が示された。

【0052】

【比較例1】実施例1において、脂肪族環状エポキシ化

合物を用いないことを除き、他は全て同様にして比較組成物を得、それを爪の表面に塗布し、溶剤を揮発乾燥させたところ、その塗膜は、初期においてフォトクロミック現象が示されたものの、わずか数時間後には、その塗膜全体が黄変し、全くフォトクロミック現象を示さないものとなった。

【0053】また、溶液状の組成物においても同じく黄変現象が発生し、フォトクロミック現象を示さないものとなってしまった。

【0054】

【比較例2】実施例1において脂肪族環状エポキシ化合物3部に代えて、光安定剤であるヒンダードアミン系化合物3部を用いることを除き、他は全て同様にして比較組成物を得、それを爪の表面に塗布し、溶剤を揮発乾燥させたところ、その塗膜は、初期においてフォトクロミック現象が示されたものの、1日後にはその塗膜全体が黄変し、全くフォトクロミック現象を示さないものとなった。

【0055】また、溶液状の組成物においても同じく黄変現象が発生し、フォトクロミック現象を示さないものとなってしまった。

【0056】

【比較例3】実施例1において、脂肪族環状エポキシ化合物3部に代えて、鎖状エポキシ化合物（2,2'-[（1-メチルエチリデン）ビス（4,1-フェニレンオキシメチレン）]ビスオキシラン）3部を用いることを除き、他は全て同様にして比較組成物を得、それを爪の表面に塗布し、溶剤を揮発乾燥させたところ、その塗膜は、初期においてフォトクロミック現象が示されたものの、わずか数時間後にはその塗膜全体が黄変し、全くフォトクロミック現象を示さないものとなった。

【0057】また、溶液状の組成物においても同じく黄変現象が発生し、フォトクロミック現象を示さないものとなってしまった。

【0058】

【比較例4】実施例1において、有機フォトクロミック化合物を用いないことを除き、他は全て同様にして比較組成物を得た。この組成物は、フォトクロミック現象を示さないものであるが、3ヶ月後の性状を実施例1のものと比較したところ、溶液状の組成物においても、塗膜状の組成物においても、黄変現象が発生しており、この為、本発明の脂肪族環状エポキシ化合物は、単に、有機フォトクロミック化合物とニトロセルロース両者間における有色反応物の生成を抑制するのみならず、有機フォトクロミック化合物との相互作用により、ニトロセルロース固有の黄色化現象を抑制する作用も存することが示唆された。

【0059】

【実施例2～12】実施例1における有機フォトクロミック化合物と脂肪族環状エポキシ化合物を、下記の表に

挙げるものに置き換えることを除き、他は全て同様にして本発明のフォトクロミック組成物を得た。

【0060】かかる組成物は溶液状のものも、実施例1と同様の塗膜状としたものも、全て実施例1と同様の作

用効果を示した。

【0061】

【表1】

実施例	有機フォトクロミック化合物	脂肪族環状エポキシ化合物	発色時の色
2	3,3-ジフェニル-3Hナフト[2,1-b]ピラン 0.5部	化合物① 3部	黄
3	6-メトキシ-2,2-ジフェニル-2H-1-ベンゾピラン 0.5部	化合物① 3部	赤
4	1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-4-トリフルオロメチル-6'-(1-ピペリジニル)-スピロ[2H-インドール-2,3'-[3H]ナフト[2,1-b][1,4]オキサジン] 0.5部	化合物① 3部	ピンク
5	6'-(2,3-ジヒドロ-1H-インドール-1-イル)-1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-スピロ[2H-インドール-2,3'-[3H]ナフト[2,1-b][1,4]オキサジン] 0.5部	化合物① 3部	青
6	同上 0.5部	化合物② 3部	青
7	同上 0.5部	化合物③ 3部	青
8	同上 0.5部	化合物④ 3部	青
9	同上 0.5部	化合物⑤ 3部	青
10	同上 0.5部	化合物⑥ 3部	青
11	同上 0.5部	化合物⑦ 3部	青
12	実施例2の化合物 0.2部	化合物① 3部	緑
	実施例5の化合物 0.3部		

【実施例13】有機フォトクロミック化合物として、実施例3で用いたもの0.8部、ニトロセルロースとして、硝化度12%のニトロセルロース1.5部、脂肪族環状エポキシ化合物として、化合物①3部及び化合物⑥1部、並びに他の添加剤として、パール顔料1.2部、ジブチルフタレート10部、アクリル系樹脂5部を、それぞれ、溶剤としての酢酸ブチル/イソプロピルアルコール(90/10)100部に溶解分散させ、本発明のフォトクロミック組成物を得た。

【0062】上記の組成物を爪の表面に添布し、溶剤を揮発乾燥させたところ、その塗膜は太陽光の当たらない室内等においては、金属光沢を有するだけであったが、太陽光にさらすと赤色金属光沢調の色へと変化し、以後この様な太陽光の有無による可逆的な変色現象は何回でも繰り返すことができた。

【0063】なお、溶液状のフォトクロミック組成物においても、また、塗膜状のフォトクロミック組成物においても、有色の反応生成物は3ヶ月後においても発生せず、常に安定したフォトクロミック現象が示された。

【0064】

【発明の効果】本発明のフォトクロミック組成物によれば、有機フォトクロミック化合物とニトロセルロースを併用しても、黄変ないし褐変することがなく、しかも、光変色性を示さなくなるという問題を発生しないから、常に安定した光可逆変色現象(フォトクロミック現象)を提供することができる。

【0065】従って、本発明のフォトクロミック組成物は、ラッカー塗料やマニキュアとして、特に、意匠性や意外性が重要視される分野において卓越した産業利用性を有する。